




(CO)POLYMERIZATION OF FLUORINE-CONTAINING MONOMER FOR PRODUCING HYDROGEN-CONTAINING POLYMER

Patent number: JP9183880
Publication date: 1997-07-15
Inventor: JIYURIO A ABUSUREEME; ARUBA KITSUTOFURAATEI
Applicant: AUSIMONT SPA
Classification:
- **international:** **C08F14/18; C08F14/00;** (IPC1-7): C08L27/12; C08F2/20; C08L29/10; C08L71/02
- **european:** C08F14/18
Application number: JP19960289754 19961031
Priority number(s): IT1995MI02264 19951031

Also published as:

 EP0771823 (A)
 US6103843 (A)
 EP0771823 (B)

Report a data error here

Abstract not available for JP9183880

Abstract of corresponding document: **EP0771823**

Polymerization process of unsaturated pefluoromonomers, fluoro-containing monomers and optionally in the presence of hydrogen containing olefins, for obtaining polymers containing hydrogen and fluorine, which utilizes a microemulsion comprising the following components: (a) water; (b) a fluoropolyoxyalkylene having hydrogen-containing end groups and/or hydrogen-containing repeating units; (c) a fluorine-free organic radicalic initiator for the polymerization of fluoro-containing monomers, soluble in component (B); (d) a fluoro-containing surfactant. fl

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-183880

(43) 公開日 平成9年(1997)7月15日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/12	L F L		C 0 8 L 27/12	L F L
C 0 8 F 2/20	M B F		C 0 8 F 2/20	M B F
C 0 8 L 29/10	L G T		C 0 8 L 29/10	L G T
71/02	L Q A		71/02	L Q A

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平8-289754	(71) 出願人	594081917 アウジモント ソシエタ ベル アチオニ イタリア ミラノ フォロ ボナバルテ 31
(22) 出願日	平成8年(1996)10月31日	(72) 発明者	ジュリオ ア アブスレーメ イタリア ヴァレーゼ サロンノ ヴィア ベルガモ 5
(31) 優先権主張番号	M I 9 5 A 0 0 2 2 6 4	(72) 発明者	アルバ キットフラーティ イタリア ミラノ ヴィア サンガーロ 1
(32) 優先日	1995年10月31日	(74) 代理人	弁理士 中村 稔 (外7名)
(33) 優先権主張国	イタリア (I T)		

(54) 【発明の名称】 水素含有ポリマーを得る為のフッ素含有モノマーの (共) 重合方法

(57) 【要約】

【課題】 水素含有ポリマーを得る為のフッ素含有モノマーの (共) 重合方法を提供する。

【解決手段】 水素及びフッ素を含有するポリマーを得る為の不飽和パーフルオロモノマー、フッ素含有モノマー及び任意に存在する水素含有オレフィンの重合方法であって、以下の成分を含むマイクロエマルジョンを利用する方法。

(a) 水、(b) 水素含有末端基及び/又は水素含有繰返し単位を有するフルオロポリオキシアルキレン、

(c) 成分 (b) に溶解するフッ素含有モノマーの重合用無フッ素有機ラジカル開始剤であって、C₁ ~ C₂₀ の炭化水素、好ましくはC₁ ~ C₁₄ の脂肪族、環状脂肪族、芳香族又は混合系炭化水素に任意に溶解し、該炭化水素はハロゲン原子、即ち塩素及び臭素を任意に含む事が出来、その溶液は成分 (b) に溶解する開始剤、

(d) フッ素含有表面活性剤。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素及びフッ素を含有するポリマーを得る為の不飽和パーフルオロモノマー、フッ素含有モノマー及び任意に存在する水素含有オレフィンの重合方法であって、以下の成分を含むマイクロエマルジョンを利用する方法。

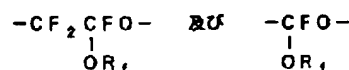
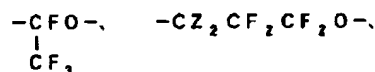
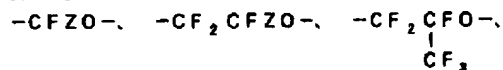
(a) 水、(b) 水素含有末端基及び／又は水素含有繰り返し単位を有するフルオロポリオキシアルキレン、

(c) 成分(b)に溶解するフッ素含有モノマーの重合用無フッ素有機ラジカル開始剤であって、 $C_1 \sim C_{20}$ の炭化水素、好ましくは $C_1 \sim C_{14}$ の脂肪族、環状脂肪族、芳香族又は混合系炭化水素に任意に溶解し、該炭化水素はハロゲン原子、即ち塩素及び臭素を任意に含む事が出来、その溶液は成分(b)に溶解する開始剤、

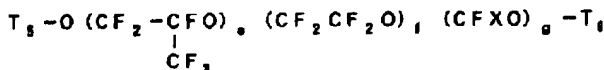
(d) フッ素含有表面活性剤。

【請求項2】 成分(b)の水素含有末端基及び／又は水素含有繰り返し単位を有するフルオロポリオキシアルキレンが、

【化1】



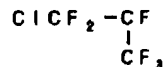
(ここで、ZはH又はFであり、 R_f は CF_3 、 C_2F_5 又は C_4F_9 である) から選ばれた、鎖に沿ってランダムに分布した繰り返し単位と、 $-CF_2H$ 、 $-CF_2CF_2H$ 、 $-CFH-CF_3$ 及び $-CFH-OR_f$ 、(ここで、 R_f は、上記で定義されたものである) から選ばれた水素含有末端基、又は $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 及び $-C_4F_9$ から選ばれたパーフルオロ末端基とで構成され、前記末端基の少なくとも一つは水素を含み、前記パーフルオロ末端基は、例えば CF_2Cl 、 $CF_3-CFCl-CF_2$ 、



ここで、互いに等しいか或いは異なる T_1 及び T_2 は、水素含有基の $-CF_2H$ 、 $-CF_2CF_2H$ 又は $-CFH-CF_3$ か、又はパーフルオロ基の $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_4F_9$ であり、前記末端基の少なくとも一つは、水素を含み、Xは、 $-F$ 又は $-CF_3$ であり、e、f及びgは、分子量が上記範囲にあり、 $e/(f+g)$ が1~10であり、 f/g が1~10である様な整数である、(d)

【化6】

*【化2】



のタイプの塩素原子を含む事が出来る、請求項1記載の不飽和パーフルオロモノマーの重合方法。

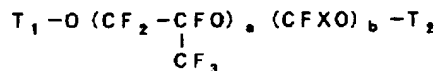
【請求項3】 平均分子量が、通常200~4000で、水素含有量が10ppmより多い、請求項1又は2記載の不飽和パーフルオロモノマーの重合方法。

【請求項4】 成分(b)が、末端基及び／又は水素含有繰り返し単位に水素(H)を含むパーフルオロポリエーテル(PFPE)と、水素を含まず、(パー)フルオロ末端基を含み、任意に塩素原子を含むPFPEとの混合物である、請求項1~3の何れか1項記載の不飽和パーフルオロモノマーの重合方法。

【請求項5】 水素含有フルオロポリオキシアルキレンを、次の群から選ぶ事が出来る、請求項1~4の何れか1項記載の不飽和パーフルオロモノマーの重合方法。

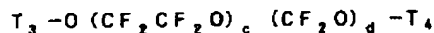
(a)

【化3】



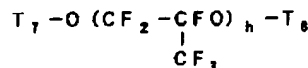
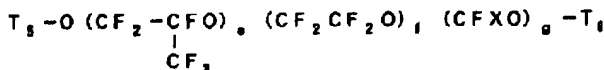
ここで、互いに等しいか或いは異なる T_1 及び T_2 は、水素含有基の $-CF_2H$ 、 $-CFH-CF_3$ 、又はパーフルオロ基の $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_4F_9$ であり、前記末端基の少なくとも一つは、水素を含み、Xは、 $-F$ 又は $-CF_3$ であり、a、bは、分子量が上記範囲にあり、 a/b が5~15である様な整数である、(b)

【化4】



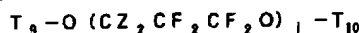
ここで、互いに等しいか或いは異なる T_3 及び T_4 は、水素含有基の $-CF_2H$ 、又は $-CF_2-CF_2H$ 、又はパーフルオロ基の $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ であり、前記末端基の少なくとも一つは、水素を含み、c、dは、分子量が上記範囲にあり、 c/d が0.3~5である様な整数である、(c)

(化5)



ここで、 T_1 及び T_2 は、水素含有基の $-CFH-CF_3$ か、又はパーフルオロ基の $-C_2F_5$ 、 $-C_4F_9$ であり、前記末端基の少なくとも一つは、水素を含み、hは、分子量が上記範囲にある様な整数である、(e)

【化7】



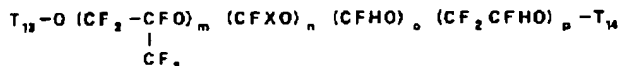
ここで、 Z_i はF又はHであり、互いに等しいか或いは

異なる T_i 、及び T_{10} は、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 又は $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 基か、又はパーフルオロ基の $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{F}_7$ であり、前記末端基の少なくとも1つは、水素を含み、 i は、分子量が上記範囲にある様な整数である、(f)

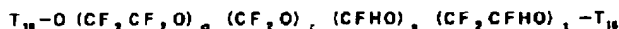
【化8】



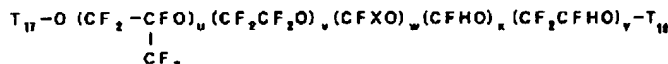
ここで、 R_f は $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_5$ 又は $-\text{C}_3\text{F}_7$ であり、互いに*



ここで、互いに等しいか或いは異なる T_{13} 及び T_{14} は、水素含有基の $-\text{CF}_2\text{H}$ 又は $-\text{CFH}-\text{CF}_3$ か、又はパーフルオロ基の $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{F}_7$ であり、前記末端基の少なくとも1つは、水素を含み、 X は、 $-\text{F}$ 又は $-\text{CF}_3$ であり、 m 、 n 、 o 、 p は、分子量が上記範囲にあり、 m/n が※



ここで、互いに等しいか或いは異なる T_{15} 及び T_{16} は、水素含有基の $-\text{CF}_2\text{H}$ 又は $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ か、又はパーフルオロ基の $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_5$ であり、前記末端基の少なくとも1つは、水素を含み、 q 、 r 、 s 及び t は、分子量が上記範



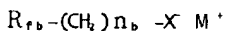
ここで、互いに等しいか或いは異なる T_{17} 及び T_{18} は、水素含有基の $-\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 又は $-\text{CFH}-\text{CF}_3$ か、又はパーフルオロ基の $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{F}_7$ であり、前記末端基の少なくとも1つは、水素を含み、 X は、 $-\text{F}$ 又は $-\text{CF}_3$ であり、 u 、 v 、 w 、 x 及び y は、分子量が上記範囲にあり、 $(u+v)/w$ が5~40であり、 $(u+v)/(x+y)$ が2~50であり、 $x+y$ が少なくとも3であり、 x が y より小さい様な整数である。

【請求項6】成分(c)が、アルキルパーオキサイド及びアルキルパーオキシジカーボネートから選ばれる、請求項1~5の何れか1項記載の不飽和パーフルオロモノマーの重合方法。

【請求項7】パーオキサイドの溶剤が、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{14}$ の分岐炭化水素であり、メチル基の数と炭素原子の数との比が0.5より大きい、請求項6記載の不飽和パーフルオロモノマーの重合方法。

【請求項8】成分(d)が、イオン性及び非イオン性のタイプである、請求項1~7の何れか1項記載の不飽和パーフルオロモノマーの重合方法。

【請求項9】フッ素含有表面活性剤が、式：



(ここで、 n は、0~6の整数であり、 R_{f0} は、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{14}$ の(パー)フルオロアルキル鎖又は上記で定義された(パー)フルオロポリオキシアルキレン鎖であり、 X^- は $-\text{COO}^-$ 又は $-\text{SO}_3^-$ であり、 M^+ は、 H^+ 、 NH_4^+ 及

*等しいか或いは異なる T_{11} 及び T_{12} は、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 又は $-\text{CFH}-\text{OR}_f$ 基か、又はパーフルオロ基の $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{F}_7$ であり、前記末端基の少なくとも1つは、水素を含み、 j 、 k 及び l は、分子量が上記範囲にあり、 $k+1$ 及び $j+k+1$ が少なくとも2に等しく、 $k/(j+1)$ が $10^{-2}\sim 10^3$ であり、 l/j が $10^{-2}\sim 10^2$ である様な整数である、(g)

【化9】

※5~40であり、 $m/(o+p)$ が2~50であり、 $o+p$ が少なくとも3であり、 o が p より小さい様な整数である、(h)

【化10】

★囲にあり、 g/r が0.5~2であり、 $(g+r)/(s+t)$ が3~40であり、 $s+t$ が少なくとも3であり、 s が t より小さい様な整数である、(i)

【化11】

びアルカリ金属イオンから選ばれ、 R_{f0} 鎖は、上記の一種以上のアニオン性基を含む事ができ、末端基 R_{f0} は塩素原子を含む事ができる)のアニオン性化合物から選ばれる、請求項8記載の不飽和パーフルオロモノマーの重合方法。

【請求項10】マイクロエマルジョンのラジカル開始剤の成分(c)の量が、(共)重合したモノマーの全量当たり0.003重量%~5重量%である、請求項1~9の何れか1項記載の不飽和パーフルオロモノマーの重合方法。

【請求項11】フッ素含有オレフィン性モノマーが、水素及び/又は塩素及び/又は臭素及び/又はヨウ素及び/又は酸素を任意に含み、少なくとも1つのモノマーは、少なくとも2重結合を含み、且つHを含むか、パーフルオロ又はフッ素含有又は無フッ素モノマーであり、水性エマルジョンでラジカル開始剤との反応で水素含有(共)重合体を与えることが出来る、請求項1~10の何れか1項記載の不飽和パーフルオロモノマーの重合方法。

【請求項12】前記モノマーが、テトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロペン(HFP)又はヘキサフルオロイソブテンの様な分岐又は非分岐の $\text{C}_2\sim\text{C}_6$ のパーフルオロオレフィン；フッ化ビニル(VF)、フッ化ビニリデン(VDF)、トリフルオロエチレン又はパーフルオロアルキルエチレン $\text{CH}_2=\text{CH}-R_{f0}$ 。(ここで、 R_{f0} は、分

岐又は非分岐の $C_1 \sim C_n$ のパーフルオロアルキルである)の様な分岐又は非分岐の $C_1 \sim C_n$ の水素含有フルオロオレフィン; クロロトリフルオロエチレン(CTFE)又はプロモトリフルオロエチレンの様な、分岐又は非分岐の $C_1 \sim C_n$ のクロロ-及び/又はブロモ-及び/又はヨードフルオロオレフィン; パーフルオロビニルエーテル $CF_2=CFOX$ 。(ここで、Xは、トリフルオロメチル又はペンタフルオロエチルの様な分岐又は非分岐の $C_1 \sim C_n$ のパーフルオロアルキル、又は、パーフルオロ-2-プロポキシ-プロピルの様な一種以上のエーテル基を有する分岐又は非分岐の $C_1 \sim C_n$ のパーフルオロオキシアルキルである); パーフルオロジオキソール; 分岐又は非分岐の $C_1 \sim C_n$ の無フッ素オレフィンから選ばれる、請求項1記載の不飽和パーフルオロモノマーの重合方法。

【請求項13】 水素を含有するフッ素含有ポリマーが、
 -パーフルオロプロペン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、クロロトリフルオロエチレン、及び水素含有コモノマー、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロイソブテン及びパーフルオロアルキルエチレンの様な一種以上のコモノマーを、
 一般に0.1~10モル%含むTFE変性ポリマー、
 -パーフルオロアルキルビニルエーテルの様な第3のフッ素含有コモノマーを、0.1~10モル%で任意に含む、エチレン、プロピレン又はイソブチレンとのTFE又はCTFEコポリマー、
 -少量の「架橋部」モノマー以外に、プロピレン又はエチレンを含む、パーフルオロアルキルビニルエーテル又はパーフルオロオキシアルキルビニルエーテルとのTFEエラストマーコポリマー、
 -60~79モル%のVDF、18~22モル%のトリフルオロエチレン及び3~22モル%のCTFEを含む誘電特性を有するポリマー、
 -任意に、水素含有オレフィン、ブロモ-及び/又はヨードを含む「架橋部」コモノマーを含む、VDF/HFPコポリマー及びVDF/HFP/TFEターポリマーの様なVDFエラストマーポリマー、
 -ポリフッ化ビニリデン、又はフッ化ビニル、クロロフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロペン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレンの様な一種以上のフッ素含有コモノマーを、0.1~10モル%含む変性ポリフッ化ビニリデンである、請求項12記載の不飽和パーフルオロモノマーの重合方法。

【請求項14】 請求項1~13の何れか1項記載の水素及びフッ素含有ポリマーを得る為の不飽和パーフルオロモノマー、フッ素含有モノマー及び任意に存在する水素含有オレフィンの重合方法で利用出来るマイクロエマルジョン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素及びフッ素含有ポリマーを得る為のモノマーの(共)重合方法に関する。特に、改善された反応速度、即ち高い重合収率を有する(共)重合方法に関する。

【0002】

【従来の技術】不飽和パーフルオロモノマー、任意にフッ素を含むモノマー及び任意に存在する水素含有オレフィンの、水性エマルジョン又は懸濁液での重合による(共)重合方法は公知である。フッ素含有モノマーの水性エマルジョンでの(共)重合方法では、クロロフルオロカーボン(CFC)の添加が、反応速度を増加する事は公知である(米国特許第3,535,926号明細書参照)。大気中のオゾン層にとって有害と考えられるCFCの使用を回避する為に、フッ素含有モノマーが、分散体及び/又は水性エマルジョンの形態で利用されるフッ素含有末端基を持つパーフルオロポリオキシアルキレンの存在下で重合される(共)重合方法は公知である(米国特許第4,789,917号明細書参照)。これらの方法は、反応速度及び操作圧力の低下の改善をもたらす。

【0003】フッ素含有モノマーが、水性マイクロエマルジョンの形態で利用されるフッ素含有末端基を持つパーフルオロポリオキシアルキレンの存在下で重合される(共)重合方法も公知であり(米国特許第4,864,006号明細書参照)、この方法で、更に反応速度を増加する事が可能である。又、水性エマルジョンでのフッ素含有モノマーの(共)重合方法も公知であり、水素含有末端基及び/又は水素含有繰返し単位を有するパーフルオロポリオキシアルキレンの水性エマルジョンが使用される。この様に、開始時間の減少及びパーフルオロ末端基を持つパーフルオロポリオキシアルキレンマイクロエマルジョンを使用する方法に比較して、低分子量の形成の最小化を達成する事は可能であった。反応速度は、パーフルオロ末端基を持つパーフルオロポリエーテルマイクロエマルジョンで得られるものと実質的に同じ結果である(ヨーロッパ特許出願EP-A-625,526号明細書参照)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、水素及びフッ素含有ポリマーを与える為の不飽和パーフルオロモノマー、フッ素含有モノマー及び任意に存在する水素含有オレフィンの(共)重合方法での反応速度を更に改善出来、その一方で、良好な機械的性質及び以下に定義される改善された化学抵抗性を得る事が出来る事を見出した。

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、以下の成分を含むマイクロエマルジョンを利用する、水素及びフッ素含有ポリマーを与える為の不飽和パーフルオロモノマー、フッ素含有モノマー及び任意に存在する水素含

有オレフィンの重合方法にある。

(a) 水、(b) 水素含有末端基及び／又は水素含有繰返し単位を有するフルオロポリオキシアルキレン、

(c) 成分(b)に溶解するフッ素含有モノマーの重合用無フッ素有機ラジカル開始剤。成分(c)は、 $C_1 \sim C_{20}$ の炭化水素、好ましくは $C_1 \sim C_{14}$ の脂肪族、環状脂肪族、芳香族又は混合系炭化水素に任意に溶解し、該炭化水素はハロゲン原子、即ち塩素及び臭素を任意に含む事が出来、その溶液は成分(b)に溶解する開始剤、

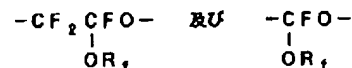
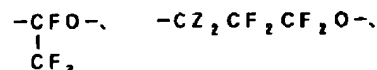
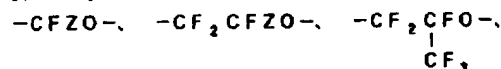
(d) フッ素含有表面活性剤。

【0005】

【発明の実施の形態】成分(b)の水素含有末端基及び／又は水素含有繰返し単位を有するフルオロポリオキシアルキレンは、例えば、既に引用されたヨーロッパ特許出願第625,526号明細書で、既に述べられている通り公知の生成物である。それらは、

【0006】

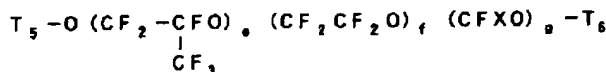
【化12】



(ここで、ZはH又はFであり、 R_f は CF_3 、 C_2F_5 又は C_4F_9 である)から選ばれる、鎖に沿ってランダムに分布した繰返し単位及び、 $-CF_2H$ 、 $-CF_2CF_2H$ 、 $-CFH-CF_3$ 及び $-CFH-OR_f$ (ここで、 R_f は、上記で定義されたものである)から選ばれる水素含有末端基か、又は $-CF_3$ 、 $-CF_2F$ 及び $-C_2F_5$ から選ばれたパーフルオロ末端基とで形成され、前記末端基の少なくとも一つは水素を含み、前記パーフルオロ末端基は、ヨーロッパ特許第340,740号明細書、第340,739号明細書の、例えば、 CF_2Cl 、 $CF_3-CFCl-CF_2$ 、

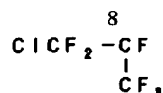
【0007】

【化13】



ここで、互いに等しいか或いは異なる T_5 及び T_6 は、水素含有基の $-CF_2H$ 、 $-CF_2CF_2H$ 、又は $-CFH-CF_3$ 、又はパーフルオロ基の $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_4F_9$ であり、末端基の少なくとも一つは、水素を含み、Xは、 $-F$ 又は $-CF_3$ であり、e、f、gは、分子量が上記範囲にあり、e/(f+g)が1~10であり、f/gが1~10である様な整数である、(d)

*

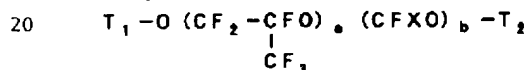


のタイプの塩素原子を含む事が出来る。平均分子量は、一般に200~4000、好ましくは400~1000である。水素含有量は、一般に10ppmより多く、好ましくは100ppmより多い。実際には、水素の低い値は、末端基及び／又は水素含有繰返し単位に水素(H)を含むパーフルオロポリエーテル(PFPE)と、Hを含まないPFPEとの混合物で得られる。Hの最大値は、成分(b)が、上記で定義されたHを含むPFPEのみを含む場合に得られる。中間値は、Hを含むPFPE生成物とHを含まないPFPE生成物の2つの量を調整する事によって得られる。特に、水素含有フルオロポリオキシアルキレンは、次の群から選ぶ事が出来る。

(a)

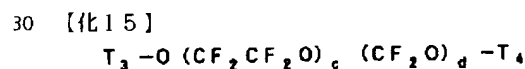
【0008】

【化14】



ここで、互いに等しいか或いは異なる T_1 及び T_2 は、水素含有基の $-CF_2H$ 、 $-CFH-CF_3$ 、又はパーフルオロ基の $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_4F_9$ であり、末端基の少なくとも一つは、水素を含み、Xは、 $-F$ 又は $-CF_3$ であり、a、bは、分子量が上記範囲にあり、a/bが5~15である様な整数である、(b)

【0009】



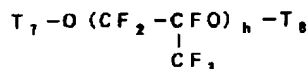
ここで、互いに等しいか或いは異なる T_3 及び T_4 は、水素含有基の $-CF_2H$ 、又は $-CF_2-CF_2H$ 、又はパーフルオロ基の $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ であり、末端基の少なくとも一つは、水素を含み、c、dは、分子量が上記範囲にあり、c/dが0.3~5である様な整数である、(c)

【0010】

【化16】

【0011】

【化17】



ここで、 T_7 及び T_8 は、水素含有基の $-CFH-CF_3$ 、又はパーフルオロ基の $-C_2F_5$ 、 $-C_4F_9$ であり、末端基の少な

くとも1つは、水素を含み、hは、分子量が上記範囲にある様な整数である、(e)

[0012]

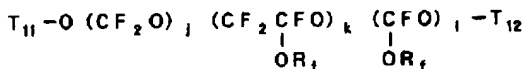
[化18]



ここで、Z₂はF又はHであり、互いに等しいか或いは異なるT₉及びT₁₀は、-CF₂H又は-CF₂CF₂H基、又はパーフルオロ基の-CF₃、-C₂F₅、-C₃F₇であり、末端基の少なくとも1つは、水素を含み、iは、分子量が上記範囲にある様な整数である、(f)

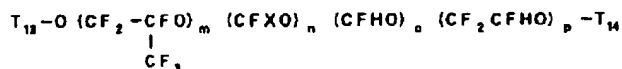
[0013]

[化19]



10 [化20]

*

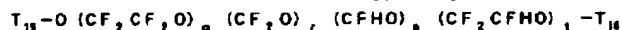


ここで、互いに等しいか或いは異なるT₁₃及びT₁₄は、水素含有基の-CF₂H、-CFH-CF₃、又はパーフルオロ基の-CF₃、-C₂F₅、-C₃F₇であり、末端基の少なくとも1つは、水素を含み、Xは、-F又は-CF₃であり、m、n、o、pは、分子量が上記範囲にあり、m/nが5~40※

※であり、m/(o+p)が2~50であり、o+pが少なくとも3であり、oがpより小さい様な整数である、(h)

[0015]

[化21]

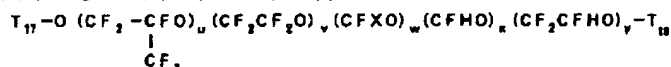


ここで、互いに等しいか或いは異なるT₁₅及びT₁₆は、水素含有基の-CF₂H、-CF₂CF₂H、又はパーフルオロ基の-CF₃、-C₂F₅であり、末端基の少なくとも1つは、水素を含み、q、r、s、tは、分子量が上記範囲にあり、g/rが0.5~2であり、(g+r)/(s+t)が★

★3~40であり、s+tが少なくとも3であり、sがtより小さい様な整数である、(i)

[0016]

[化22]



ここで、互いに等しいか或いは異なるT₁₇及びT₁₈は、水素含有基の-CF₂H、-CF₂CF₂H、-CFH-CF₃、又はパーフルオロ基の-CF₃、-C₂F₅、-C₃F₇であり、末端基の少なくとも1つは、水素を含み、Xは、-F又は-CF₃であり、u、v、w、x、yは、分子量が上記範囲にあり、(u+v)/wが5~40であり、(u+v)/(x+y)が2~50であり、x+yが少なくとも3であり、xがyより小さい様な整数である。

[0017] (a)~(i)の例示化合物は、それらを、Hを含まず、パーフルオロ末端基を有するか、上記で定義した様な塩素原子を含む(パー)フルオロポリエーテルと混合する事によって、上記で定義した様なHの変化量を含む事が出来る。それらは、加水分解及び、次いで、相当するパーフルオロポリオキシアルキレンに存在する-COF基の脱カルボキシ化によって得られる生成物である(ヨーロッパ特許第154,297号明細書、米国特許第4,451,646号明細書及び第5,091,589号明細書参照)。末端基として及び/又は鎖

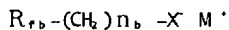
40

に沿って-COF基を含む最初のパーフルオロポリオキシアルキレンは、例えば、英国特許第1,104,482号明細書(群(a))、米国特許第3,715,378号明細書(群(b))、米国特許第3,242,218号明細書(群(c))、米国特許第3,242,218号明細書(群(d))、ヨーロッパ特許第148,482号明細書(群(e))、ヨーロッパ特許第445,738号明細書(群(f))、ヨーロッパ特許第244,839号明細書及び第337,346号明細書(群(g)、(h)、(i))に開示される。

[0018]成分(c)(ラジカル開始剤)としては、例えばジ-tert-ブチルパーオキシドの様なアルキルパーオキシド、例えばジイソプロピルパーオキシジカーボネートの様なアルキルパーオキシジカーボネートが挙げられる。炭化水素の中で、パーオキシドの可能な溶剤としては、ヨーロッパ特許出願EP-A-612,767号明細書に開示される様な、メチル基の数と炭素原子の数との比が0.5より大きい、分岐したC₆~C₁₄の炭化水素が好ましい。その様な群に属する分岐脂肪族炭化水素としては、2,3-ジメチルブタン、2,3-ジメチルペンタン、2,2,

4-トリメチルペンタン、2,2,4,6,6-ペンタメチルヘプタン、2,2,4,4,6-ペンタメチルヘプタン、又はそれらの混合物が挙げられる。本発明のマイクロエマルジョンに使用できるその他の炭化水素としては、例えば、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサンの様な環状脂肪族炭化水素、又はn-ペンタン、イソペンタン、クロロブタン、クロロホルム、ベンゼン、トルエン等、又はそれらの混合物が挙げられる。

【0019】フッ素含有表面活性剤(成分(d))は、イオン性及び非イオン性の両方のタイプが使用出来る。又、異なる表面活性剤の混合物を使用する事も可能である。特に、フッ素含有表面活性剤は、式：



(ここで、 n は、0~6の整数であり、 R_{f_0} は、 $C_1 \sim C_{16}$ の(パー)フルオロアルキル鎖又は上記で定義された様な(パー)フルオロポリオキシアルキレン鎖であり、 X^+ は $-COO^+$ 又は $-SO_3^+$ であり、 M^- は、 H^+ 、 NH^+ 、アルカリ金属イオンから選べる)のアニオン表面活性剤から選ぶ事が出来る。 R_{f_0} 鎖は、上記の一種以上のアニオン性基を含むことができ、末端基 R_{f_0} は、塩素原子を含む事が出来る(例えば上記ヨーロッパ特許第340740号明細書、第340739号明細書参照)。

【0020】非イオン性フッ素含有表面活性剤が使用される場合には、例えば、式 $R_{f_0}CH_2(OC_2H_4)_n.OH$ (ここで、 R_{f_0} は、 $C_1 \sim C_{16}$ のフルオロアルキルであり、 n は1~12の整数である)の様なポリオキシアルキレンフルオロアルキルエーテル(ヨーロッパ特許出願EP-51,526号明細書に開示される)；ポリオキシアルキレン鎖に結合した、パーフルオロポリオキシアルキレン鎖によって形成される化合物から選ぶ事が出来る。又、マイクロエマルジョンは、共溶媒又は共表面活性剤として作用する他の極性有機化合物、例えば、フッ素含有及び無フッ素の、分岐及び非分岐の $C_1 \sim C_{16}$ のアルコール、 $C_2 \sim C_{16}$ のケトン、 $C_2 \sim C_{16}$ のエステルを含む事が出来る。マイクロエマルジョンの不安定化問題を避ける為に、マイクロエマルジョン成分の合計当たり10重量%より少ない量で、その様な化合物を添加する事が好ましい。

【0021】又、水に可溶な塩を、水相のイオン強度を増加させる為に添加する事が出来る。上記で定義したフルオロポリオキシアルキレンの量は、全油相(末端基H及びHでない(パー)フルオロポリエーテル、及び溶剤及びパーオキサイドを含む水素含有部分)の容量当たり少なくとも50%に等しい量、好ましくは50~95容量%である。マイクロエマルジョンの調製は、上記で述べた様に公知であり、ここに参照として引用される。それは、通常のエマルジョンの場合には発生する、著しい分散エネルギーを伴う系を供給する必要無しに、成分を単に混合する事によって行われる。更に、マイクロエマル

ジョンとして知られるエマルジョンは、一度分離すると、最早再利用は出来ないが、逆にマイクロエマルジョンは低エネルギーで再貯蔵出来る。この理由としては、マイクロエマルジョンは不確実に安定であると定義され事が良く知られている。

【0022】本発明のラジカル開始剤、即ち成分(c)の量は、マイクロエマルジョンでは、フッ素含有オレフィンモノマーの(共)重合に対しては決まったものであり、一般に、(共)重合されるモノマーの全量当たり、0.003重量%~5重量%、好ましくは0.05重量%~2重量%である。更に、公知の通り、又エマルジョンの技術は、ラテックス中でのポリマー粒子を安定化する為の表面活性剤の存在を必要とする。マイクロエマルジョンで使用される表面活性剤は、この種の(共)重合で通常使用されるものと同じ種類のものであるから、一般には他の表面活性剤を添加する必要はなく、マイクロエマルジョンに存在する量は、既にその目的の為に十分である。これが生起しない場合は、上記で開示したのと同じ種類の他のフッ素含有表面活性剤を添加する事がいつでも出来る。極一般に使用されているものの中では、アンモニウムパーフルオロオクタノエート、一種以上のカルボキシル基で末端化されている上記で定義された様な(パー)フルオロポリオキシアルキレン等がある。重合温度は、一般には10℃~150℃、好ましくは50℃~120℃の広範囲で変える事が出来、一方、圧力は、一般に10.1~101.9 kPa/cm²(10~100 bar)、好ましくは15.2~61.1 kPa/cm²(15~60 bar)である。

【0023】本発明の方法は、任意に水素及び/又は塩素及び/又は臭素及び/又はヨウ素及び/又は酸素を含むあらゆる種類のフッ素含有オレフィンモノマーを使用する事が出来、少なくとも1つのモノマーは、少なくとも2重結合を含み、Hを含み、パーフルオロ又はフッ素含有又は無フッ素モノマーであり、それらは、水性エマルジョンで、ラジカル開始剤との反応によって水素含有(共)重合体を与える事が出来る。モノマーとしては、テトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロペン(HFP)、ヘキサフルオロイソブテンの様な分岐又は非分岐の $C_2 \sim C_4$ のパーフルオロオレフィン；フッ化ビニル(VF)、フッ化ビニリデン(VDF)、トリフルオロエチレン、パーフルオロアルキルエチレン $CH_2=CH-R_f$ 。(ここで、 R_f は分岐又は非分岐の $C_1 \sim C_6$ のパーフルオロアルキルである)の様な分岐又は非分岐の $C_2 \sim C_6$ の水素含有フルオロオレフィン；クロロトリフルオロエチレン(CTFE)及びプロモトリフルオロエチレンの様な、分岐又は非分岐の $C_2 \sim C_4$ のクロロ-及び/又はプロモ-及び/又はヨードフルオロオレフィン；パーフルオロビニルエーテル $CF_2=CFOR$ 。(ここで、 R は、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル又はヘプタフルオロプロピルの様な分岐又は非分岐の $C_1 \sim C_3$ のバ

ーフルオロアルキル、又は、パーフルオロ-2-プロポキシ-プロピルの様な一種以上のエーテル基を有する分岐又は非分岐のC₁~C₄のパーフルオロオキシアルキルである)；パーフルオロジオキソールを挙げる事が出来る。

【0024】又、フッ素含有オレフィンモノマーは、エチレン、プロピレン、イソブチレンの様な分岐又は非分岐の無フッ素のC₂~C₄のオレフィンと共重合できる。少なくともコモノマーがHを含有し、本発明の方法を適用する、水素含有フッ素含有ポリマーとしては、次のものが挙げられる。パーフルオロプロペン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、クロロトリフルオロエチレン及び水素含有コモノマー、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロイソブテン及びパーフルオロアルキルエチレンの様な一種以上のコモノマーを、一般に0.1~10モル%含むTFE変性ポリマー、パーフルオロアルキルビニルエーテルの様な第3のフッ素含有コモノマーを、0.1~10モル%で任意に含む、エチレン、プロピレン又はイソブチレンとのTFE又はCTFEコポリマー(例えば、米国特許第3,624,250号明細書及び第4,513,129号明細書参照)、

【0025】少量の「架橋部」モノマー以外に、プロピレン又はエチレンを含む、パーフルオロアルキルビニルエーテル又はパーフルオロオキシアルキルビニルエーテルとのTFEエラストマーコポリマー(例えば、米国特許第3,467,635号明細書及び第4,694,045号明細書参照)、60~79モル%のVDF、18~22モル%のトリフルオロエチレン及び3~22モル%のCTFEを含む誘電特性を有するポリマー(米国特許第5,087,679号明細書参照)；VDF/HFPコポリマー及びVDF/HFP/TFEターポリマーの様なVDFエラストマーポリマー(英国特許第888,765号明細書及びカークオスマー「化学技術百科辞典」第8巻、第500頁~515頁、1979年参照)；又、その様なポリマーは、エチレン及びプロピレンの様な水素含有オレフィン(例えば、ヨーロッパ特許第518,073号明細書に開示される)；パーフルオロアルキルビニルエーテル；プロモ-及び/又はヨードを含む「架橋部」コモノマー；例えば、米国特許第4,243,770号明細書、第4,973,633号明細書及びヨーロッパ特許第407,937号明細書の末端ヨウ素原子を含む事が出来る、ポリフッ化ビニリデン又は、フッ化ビニル、クロロフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロペン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン等の様な一種以上のフッ素含有コモノマーを、一般に0.1~10モル%含む変性ポリフッ化ビニリデン(例えば、米国特許第4,524,194号明細書及び第4,739,024号明細書参照)。

【0026】ポリマーの分子量をチェックする為、適当な連鎖移動剤、例えばケトン、エステル、エーテル又

は、3~10の炭素原子を有する、線状又は分岐の脂肪族アルコール；1~6の炭素原子を有する、線状又は分岐の炭化水素又はハロゲン化炭化水素；アルキルが1~5の炭素原子を有する、線状又は分岐のビス(アルキル)カーボネート等を反応系に添加する事が出来る。それらの中で、クロロホルム及びメチルシクロペンタンが特に好ましい。水素含有フッ素含有モノマーの重合方法での連鎖移動剤としての、メチルシクロペンタンの使用、及びより一般的には一種以上のC₁~C₄のアルキルでアルキル置換されたシクロペンタンの使用は、本願出願人のヨーロッパ特許第673,952号明細書に開示される。連鎖移動剤は、反応の開始時、又は継続中、又は重合中に分割量で反応器に送られる。使用される連鎖移動剤の量は、使用されるモノマーの種類、反応温度及び得ようとする分子量によって、広範囲に変えてもよい。一般に、その様な量は、反応器に導入されたモノマーの全量当たり0.01重量%~30重量%、好ましくは0.05重量%~10重量%である。得られたポリマーの機械的性質及び化学抵抗性は実施例において報告され、ここに示した方法によって測定される。

【0027】幾つかの実施例が以下に報告されるが、これらの目的は、単なる例示であって、本発明の範囲を限定するものではない。

【0028】

【実施例】

【実施例A】

水素含有末端基及びジ-tert-ブチルパーオキサイド(DTBP)を有するフルオロポリオキシアルキレンの調製
攪拌機付きガラスフラスコで、ゆっくり攪拌しながら、15.96gの脱イオン水、14.44gの、式CF₃O-(CF₂CF(CF₃)O)_n-(CF₂COO⁻K⁺)_m(n/m比=26.2で、平均分子量が約580)の表面活性剤、及びジ-tert-ブチルパーオキサイド及び式R₁-(OCF(CF₃)CF₂)-R₂(平均分子量=400で、R₁=-CF₃、-CF₂CF₃、-isoC₃F₇、-nC₃F₇、R₂=-OCFH-CF₃、-OCF₂H(50:1の比)、及びR₁水素ppm(H)=150)を有する末端位置に水素原子を含むフルオロポリオキシアルキレンによって形成された溶液7.6gを混合した。フルオロポリオキシアルキレンとジ-tert-ブチルパーオキサイドの間の容量比は3:1であった。30°C~55°Cの温度で、系は、マイクロエマルジョンを自然に形成し、透明で、熱力学的に安定な溶液を呈した。

【0029】(実施例B)フルオロポリオキシアルキレンとDTBPの間の容量比を2:1とした以外は、実施例Aを繰り返した。50°Cより高い温度で、系は、マイクロエマルジョンを自然に形成し、透明で、熱力学的に安定な溶液を呈した。

【実施例C】油相が、フルオロポリオキシアルキレンと、容量比で1:1のイソオクタンとDTBPの混合物とで構成された以外は、実施例Bを繰り返した。50°C

より高い温度で、系は、マイクロエマルジョンを自然に形成し、透明で、熱力学的に安定な溶液を呈した。

【実施例D】

VDFのホモ重合

570rpmで作動する攪拌機付きの、5リットルのAISI316スチール、クロムメッキオートクレーブを排気し、3.8リットルの脱イオン水、38gの予め調製したマイクロエマルジョン、14.44gの表面活性剤及び連鎖移動剤として2mlのクロロホルムを、順にその中に導入した。次いで、オートクレーブを115℃の温度まで上げ、50.9kg/cm²(50絶対bar)の圧力が達成されるまで、VDFを導入した。次いで、15.8mlのジ-tert-ブチルパーオキシドを導入した。VDFを供給する事によって、反応中、操作圧力を一定に維持した。303分後、室温に冷却して反応を停止した。次いで、得られたラテックス(166.5gのポリマー/1ラテックス)を排出し、機械的攪拌で凝固させ、水で洗浄し、105℃で乾燥した。第2溶融温度(166.4℃)を、示差走査熱量計(DSC)で決定した。メルトフローインデックス(MFI)(3.3/10分)は、ASTM D-3222-88により、5kgの荷重で、232℃で測定した。機械的性質は、ASTM D-1708により、23℃で決定した(表1参照)。化学抵抗性は表2に報告される。平均反応速度(R_o)は、0.66gポリマー/1H₂O・分であった。

【0030】

【比較例】(比較)(PVDF)

【比較例A】

水素含有末端基を有するパーフルオロポリオキシアルキレンマイクロエマルジョンの調製

攪拌機付きガラスフラスコで、ゆっくり攪拌しながら、15.96gの脱イオン水、14.44gの、式CF₃O-(CF₂CF(CF₃)O)_n-(CF₂O)_m-CF₂COO⁻K⁺(m/n比=26.2 * 30

*で、平均分子量が約580)の表面活性剤、7.6gの式R₁-(OCF(CF₃)CF₂)-R'₂(平均分子量=400で、R₁=-CF₃、-CF₂CF₃、-isoC₃F₇、-nC₃F₇、R'₂=-OCFH-CF₃、-OCF₂H(50:1のモル比)、及びR₁水素ppm(H)=150)を有する末端位置に水素原子を含むフルオロポリオキシアルキレンを混合した。20℃~25℃の温度で、系は、マイクロエマルジョンを自然に形成し、透明で、熱力学的に安定な溶液を呈した。

【0031】(比較例B)

VDFのホモ重合

570rpmで作動する攪拌機付きの、5リットルのAISI316スチール、クロムメッキオートクレーブを排気し、3.8リットルの脱イオン水、38gの予め調製したマイクロエマルジョン、14.44gの表面活性剤及び連鎖移動剤として2mlのクロロホルムを、順にその中に導入した。次いで、オートクレーブを115℃の温度まで上げ、50.9kg/cm²(50絶対bar)の圧力が達成されるまで、VDFを導入した。次いで、17mlのジ-tert-ブチルパーオキシドを導入した。VDFを供給する事によって、反応中、操作圧力を一定に維持した。324分後、室温に冷却して反応を停止した。次いで、得られたラテックス(160gのポリマー/1ラテックス)を排出し、機械的攪拌で凝固させ、水で洗浄し、105℃で乾燥した。第2溶融温度(167.5℃)を、示差走査熱量計(DSC)で決定した。メルトフローインデックス(MFI)(3.9/10分)は、ASTM D-3222-88により、5kgの荷重で、232℃で測定した。機械的性質は、ASTM D-1708により、23℃で決定した(表1参照)。化学抵抗性は表2に報告される。平均反応速度(R_o)は、0.56gポリマー/1H₂O・分であった。

【0032】

【表1】

表1

	実施例D	比較例B
R _o (gポリマー/1H ₂ O・分)	0.66	0.56
MFI(g/10分)	3.3	3.9
弾性率(kg/cm ²)	16912	16800
(Mpa)	(1659)	(1648)
降伏点強度(kg/cm ²)	519	519
(Mpa)	(51)	(51)
破断点強度(kg/cm ²)	295	265
(Mpa)	(29)	(26)
破断点伸び(%)	150	76

【0033】

※ ※【表2】

表2

ASTM D543-87による、70℃、氷酢酸での化学抵抗性-試料重量変化

日数	実施例D	比較例B
----	------	------

	(10)	特開平9-183880
17		18
	重量变化(%)	重量变化(%)
3	7.52	7.77
6	7.70	7.99
7	7.79	8.05
8	7.78	8.07
9	7.80	8.12

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成16年11月4日(2004.11.4)

【公開番号】特開平9-183880
 【公開日】平成9年7月15日(1997.7.15)
 【出願番号】特願平8-289754
 【国際特許分類第7版】

C 0 8 L 27/12
 C 0 8 F 2/20
 C 0 8 L 29/10
 C 0 8 L 71/02

【F I】

C 0 8 L 27/12 L F L
 C 0 8 F 2/20 M B F
 C 0 8 L 29/10 L G T
 C 0 8 L 71/02 L Q A

【手続補正書】

【提出日】平成15年10月31日(2003.10.31)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

水素及びフッ素を含有するポリマーを得る為の、不飽和パーフルオロモノマー及びフッ素含有モノマーの重合方法であって、以下の成分：

(a) 水；

(b) 水素含有末端基及び／又は水素含有繰り返し単位を有するフルオロポリオキシアルキレン；

(c) 成分(b)に溶解するフッ素含有モノマーの重合用無フッ素有機ラジカル開始剤；及び

(d) フッ素含有表面活性剤、
を含むマイクロエマルジョンを利用する方法。

【請求項2】

前記重合方法が、水素含有オレフィンの存在下で行われる、請求項1に記載の重合方法。

【請求項3】

成分(c)が、 $C_1 \sim C_{20}$ の炭化水素に溶解し、得られた溶液が成分(b)に溶解する、請求項1に記載の重合方法。

【請求項4】

前記炭化水素が、 $C_1 \sim C_{14}$ の脂肪族、環状脂肪族、芳香族又は混合系炭化水素である、請求項3に記載の重合方法。

【請求項5】

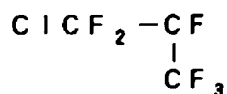
前記炭化水素が、塩素及び臭素のハロゲン原子を含む、請求項3又は4に記載の重合方法。

【請求項6】

成分(b)の水素含有末端基及び／又は水素含有繰り返し単位を有するフルオロポリオキシアルキレンが、

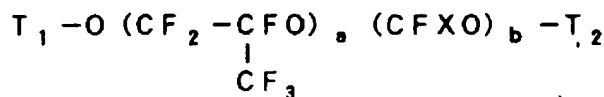
$$\begin{array}{c}
 -\text{CFZO}-, \quad -\text{CF}_2\text{CFZO}-, \quad -\text{CF}_2\overset{\underset{\text{CF}_3}{|}}{\text{CFO}}-, \\
 \\
 -\overset{\underset{\text{CF}_3}{|}}{\text{CFO}}-, \quad -\text{CZ}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-, \\
 \\
 -\text{CF}_2\overset{\underset{\text{OR}_f}{|}}{\text{CFO}}- \quad \text{及} \quad -\overset{\underset{\text{OR}_f}{|}}{\text{CFO}}-
 \end{array}$$

【化2】



(a)

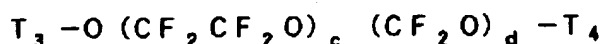
【化3】



ここで、互いに等しいか或いは異なる T_1 及び T_2 は、水素含有基の $-CF_2H$ 、 $-CFH-CF_3$ 、又はパーフルオロ基の $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ であり、前記末端基の少なくとも1つは、水素を含み、Xは、 $-F$ 又は $-CF_3$ であり、 a 、 b は、平均分子量が200～4000になり、 a/b が5～15である様な整数である、

(b)

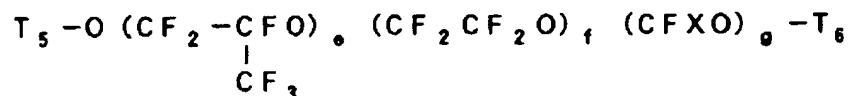
【化4】



ここで、互いに等しいか或いは異なる T_3 及び T_4 は、水素含有基の $-CF_2H$ 、又は $-CF_2-CF_2H$ 、又はパーフルオロ基の $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ であり、前記末端基の少なくとも1つは、水素を含み、 c 、 d は、平均分子量が200～4000になり、 c/d が0.3～5である様な整数である、

(c)

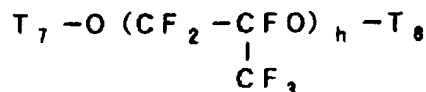
【化5】



ここで、互いに等しいか或いは異なる T_5 及び T_6 は、水素含有基の $-CF_2H$ 、 $-CF_2CF_2H$ 又は $-CFH-CF_3$ か、又はパーフルオロ基の $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ であり、前記末端基の少なくとも1つは、水素を含み、Xは、 $-F$ 又は $-CF_3$ であり、 e 、 f 及び g は、平均分子量が200～4000になり、 $e/(f+g)$ が1～10であり、 f/g が1～10である様な整数である、

(d)

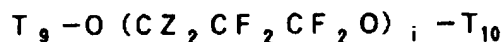
【化6】



ここで、 T_7 及び T_8 は、水素含有基の $-CFH-CF_3$ か、又はパーフルオロ基の $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ であり、前記末端基の少なくとも1つは、水素を含み、 h は、平均分子量が200～4000である様な整数である、

(e)

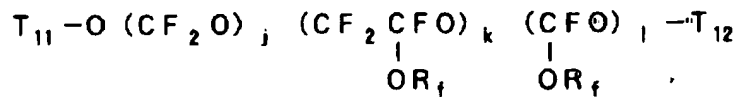
【化7】



ここで、 Z_2 はF又はHであり、互いに等しいか或いは異なる T_9 及び T_{10} は、 $-CF_2H$ 又は $-CF_2CF_2H$ 基か、又はパーフルオロ基の $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ であり、前記末端基の少なくとも1つは、水素を含み、 i は、平均分子量が200～4000である様な整数である、

(f)

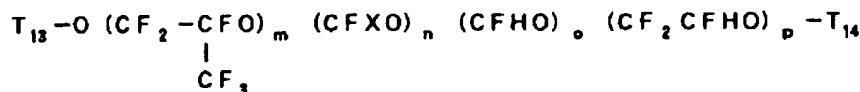
【化8】



ここで、 R_f は $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 又は $-C_3F_7$ であり、互いに等しいか或いは異なる T_{11} 及び T_{12} は、 $-CF_2H$ 、 $-CF_2CF_2H$ 又は $-CFH-OR_f$ 基か、又はパーフルオロ基の $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ であり、前記末端基の少なくとも1つは、水素を含み、 j 、 k 及び l は、平均分子量が200～4000になり、 $k+1$ 及び $j+k+1$ が少なくとも2に等しく、 $k/(j+1)$ が $10^{-2} \sim 10^3$ であり、 l/j が $10^{-2} \sim 10^2$ である様な整数である、

(g)

【化9】



ここで、互いに等しいか或いは異なる T_{13} 及び T_{14} は、水素含有基の $-CF_2H$ 又は $-CFH-CF_3$ か、又はパーフルオロ基の $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ であり、前記末端基の少なくとも1つは、水素を含み、 X は、 $-F$ 又は $-CF_3$ であり、 m 、 n 、 o 、 p は、平均分子量が200～4000になり、 m/n が5～40であり、 $m/(o+p)$ が2～50であり、 $o+p$ が少なくとも3であり、 o が p より小さい様な整数である、

(h)

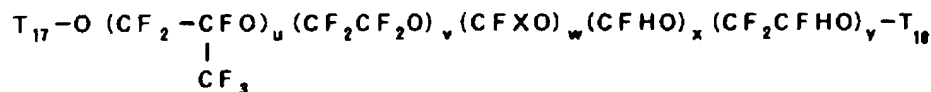
【化10】



ここで、互いに等しいか或いは異なる T_{15} 及び T_{16} は、水素含有基の $-CF_2H$ 又は $-CF_2CF_2H$ か、又はパーフルオロ基の $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ であり、前記末端基の少なくとも1つは、水素を含み、 q 、 r 、 s 及び t は、平均分子量が200～4000になり、 q/r が0.5～2であり、 $(q+r)/(s+t)$ が3～40であり、 $s+t$ が少なくとも3であり、 s が t より小さい様な整数である、

(i)

【化11】



ここで、互いに等しいか或いは異なる T_{17} 及び T_{18} は、水素含有基の $-CF_2H$ 、 $-CF_2CF_2H$ 又は $-CFH-CF_3$ か、又はパーフルオロ基の $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ であり、前記末端基の少なくとも1つは、水素を含み、 X は、 $-F$ 又は $-CF_3$ であり、 u 、 v 、 w 、 x 及び y は、平均分子量が200～4000になり、 $(u+v)/w$ が5～40であり、 $(u+v)/(x+y)$ が2～50であり、 $x+y$ が少なくとも3であり、 x が y より小さい様な整数である。

【請求項13】

成分(c)が、アルキルパーオキサイド及びアルキルパーオキシジカーボネートから選ばれ、請求項1～12のいずれか1項に記載の重合方法。

【請求項14】

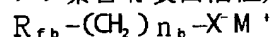
パーオキシドの溶剤が、 $C_6 \sim C_{14}$ の分岐炭化水素であり、メチル基の数と炭素原子の数との比が0.5より大きい、請求項13記載の重合方法。

【請求項15】

成分(d)が、イオン性及び非イオン性のタイプである、請求項1～14のいずれか1項に記載の重合方法。

【請求項16】

フッ素含有表面活性剤が、式：



(ここで、 n_b は、0～6の整数であり、 R_{fb} は、 $C_5 \sim C_{16}$ の(パー)フルオロアルキル鎖又は請求項6で定義された繰り返し単位と末端基とで構成される鎖であり、 X^+ は $-COO^-$ 又は $-SO_3^-$ であり、 M^+ は、 H^+ 、 NH_4^+ 及びアルカリ金属イオンから選ばれる)のアニオン性化合物から選ばれる、請求項15記載の重合方法。

【請求項17】

R_{fb} が、 $-COO^-$ 又は $-SO_3^-$ から選ばれる一種以上のアニオン性基を含み、かつ、 R_{fb} が、塩素原子を含む、請求項16記載の重合方法。

【請求項18】

マイクロエマルジョンのラジカル開始剤の成分(c)の量が、(共)重合したモノマーの全量当たり0.003重量%～5重量%である、請求項1～17のいずれか1項に記載の重合方法。

【請求項19】

少なくとも1つのモノマーが、少なくとも2重結合を含み、且つHを含むか、パーフルオロ又はフッ素含有又は無フッ素モノマーであり、水性エマルジョンでラジカル開始剤との反応で水素含有(共)重合体を与えることが出来る、請求項1～18のいずれか1項に記載の重合方法。

【請求項20】

フッ素含有モノマーが、水素及び／又は塩素及び／又は臭素及び／又はヨウ素及び／又は酸素を含む、請求項19記載の重合方法。

【請求項21】

前記モノマーが、分岐又は非分岐の $C_2 \sim C_8$ のパーフルオロオレフィン；分岐又は非分岐の $C_2 \sim C_8$ の水素含有フルオロオレフィン；分岐又は非分岐の $C_2 \sim C_8$ のクロロ-及び／又はブromo-及び／又はヨードフルオロオレフィン；パーフルオロビニルエーテル $CF_2=CFOR$ 。(ここで、 R は、分岐又は非分岐の $C_1 \sim C_6$ のパーフルオロアルキル、又は、一種以上のエーテル基を有する分岐又は非分岐の $C_1 \sim C_9$ のパーフルオロオキシアルキルである)；パーフルオロジオキソール；分岐又は非分岐の $C_2 \sim C_8$ の無フッ素オレフィンから選ばれる、請求項19又は20に記載の重合方法。

【請求項22】

前記 $C_2 \sim C_8$ パーフルオロオレフィンが、テトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロペン(HFP)、及びヘキサフルオロイソブテンからなる群より選択される、請求項21記載の重合方法。

【請求項23】

前記 $C_2 \sim C_8$ の水素含有フルオロオレフィンが、フッ化ビニル(VF)、フッ化ビニリデン(VDF)、トリフルオロエチレン、及びパーフルオロアルキルエチレン $CH_2=CH-R_f$ 。(ここで、 R_f は、分岐又は非分岐の $C_1 \sim C_6$ のパーフルオロアルキルである)からなる群より選択される、請求項21記載の重合方法。

【請求項24】

前記 $C_2 \sim C_8$ のクロロ-及び／又はブromo-及び／又はヨードフルオロオレフィンが、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)及びブromotriフルオロエチレンからなる群より選択される、請求項21記載の重合方法。

【請求項25】

前記 X が、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、及びパーフルオロ-2-プロポキ

シ-プロピルからなる群より選択される、請求項 2 1 記載の重合方法。

【請求項 2 6】

水素を含有するフッ素含有ポリマーが、

- ・ T F E 変性ポリマー；
- ・ エチレン、プロピレン又はイソブチレンとの T F E 又は C T F E コポリマー；
- ・ 少量の「架橋部」モノマー以外に、プロピレン又はエチレンを含む、パーフルオロアルキルビニルエーテル又はパーフルオロオキシアルキルビニルエーテルとの T F E エラストマーコポリマー；
- ・ 6 0 ~ 7 9 モル%の V D F、1 8 ~ 2 2 モル%のトリフルオロエチレン及び 3 ~ 2 2 モル%の C T F E を含む誘電特性を有するポリマー；
- ・ V D F エラストマーポリマー；及び
- ・ 変性ポリフッ化ビニリデン、

である、請求項 2 1 ~ 2 5 のいずれか 1 項に記載の重合方法。

【請求項 2 7】

前記 T F E 変性ポリマーが、0. 1 ~ 1 0 モル%含まれ、かつ、パーフルオロプロペン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、クロロトリフルオロエチレン及び水素含有コモノマー、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロイソブテン、及びパーフルオロアルキルエチレンから選択される一種以上のコモノマーを含む、請求項 2 6 に記載の重合方法。

【請求項 2 8】

前記 T F E 又は C T F E コポリマーが、第 3 のフッ素含有コモノマーを 0. 1 ~ 1 0 モル%で含む、請求項 2 6 に記載の重合方法。

【請求項 2 9】

前記第 3 のフッ素含有コモノマーが、パーフルオロアルキルビニルエーテルである、請求項 2 8 に記載の重合方法。

【請求項 3 0】

前記 V D F エラストマーポリマーが、V D F / H F P コポリマー及び V D F / H F P / T F E ターポリマーである、請求項 2 6 に記載の重合方法。

【請求項 3 1】

前記 V D F エラストマーポリマーが、水素含有オレフィン、プロモー及び／又はヨード含有「架橋部」コモノマーを含む、請求項 3 0 に記載の重合方法。

【請求項 3 2】

前記変性ポリフッ化ビニリデンが、0. 1 ~ 1 0 モル%含み、かつ、ポリフッ化ビニリデン、又はフッ化ビニル、クロロフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロペン、テトラフルオロエチレン、及びトリフルオロエチレンから選択される一種以上のフッ素含有コモノマーを含む、請求項 2 6 に記載の重合方法。

【請求項 3 3】

請求項 1 ~ 3 2 のいずれか 1 項に記載の水素及びフッ素を含有するポリマーを得る為の、不飽和パーフルオロモノマー及びフッ素含有モノマーの重合方法で利用出来るマイクロエマルジョン。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

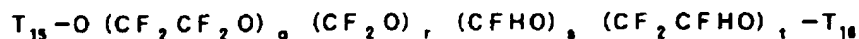
【補正対象項目名】0 0 1 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 5】

【化 2 1】



ここで、互いに等しいか或いは異なる T_{15} 及び T_{16} は、水素含有基の $-CF_2H$ 、 $-CF_2CF_2H$ 、

又はパーフルオロ基の $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_5$ であり、末端基の少なくとも1つは、水素を含み、 q 、 r 、 s 、 t は、分子量が上記範囲にあり、 q/r が0.5~2であり、 $(q+r)/(s+t)$ が3~40であり、 $s+t$ が少なくとも3であり、 s が t より小さい様な整数である、

(i)

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

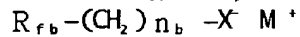
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

フッ素含有表面活性剤（成分(d)）は、イオン性及び非イオン性の両方のタイプが使用出来る。又、異なる表面活性剤の混合物を使用する事も可能である。

特に、フッ素含有表面活性剤は、式：



（ここで、 n_b は、0~6の整数であり、 R_{fb} は、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{16}$ の（パー）フルオロアルキル鎖又は上記で定義された様な（パー）フルオロポリオキシアルキレン鎖であり、 X^- は $-\text{COO}^-$ 又は $-\text{SO}_3^-$ であり、 M^+ は、 H^+ 、 NH_4^+ 、アルカリ金属イオンから選べる）のアニオン表面活性剤から選ぶ事が出来る。 R_{fb} 鎖は、上記の一種以上のアニオン性基を含むことができ、末端基 R_{fb} は、塩素原子を含む事が出来る（例えば上記ヨーロッパ特許第340740号明細書、第340739号明細書参照）。